

( 2 )

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-063543

(43)Date of publication of application : 09.03.1989

(51)Int.Cl.

C07C 57/05  
B01J 23/28  
B01J 23/88  
// C07B 61/00

(21)Application number : 63-125697

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU  
KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 25.05.1988

(72)Inventor : TAKADA MASAHIRO  
TAKAMURA MAMORU  
UCHIDA SHINICHI  
SASAKI MASAMITSU

(30)Priority

Priority number : 62127958 Priority date : 27.05.1987 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF ACRYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce acrylic acid in high productivity via acrolein, by oxidizing propylene in two steps using a raw material gas having a specific composition.

CONSTITUTION: Acrylic acid is produced by two-step oxidization of propylene. The raw material gas to be supplied to the 1st-step reaction is a mixture of (A) 5W70vol.% of a 1W5C saturated aliphatic hydrocarbon, (B) 3W50vol.% of carbon dioxide (the sum of the components A and B is 20W80vol.%) and (C) 0.5W8mol. of steam based on 1mol. of propylene. Preferably, the propylene concentration in the raw material gas for the 1st-step reaction is 5W20vol.% and the molar ratio of molecular oxygen concentration to propylene is 1.4W4.0. The conversion of propylene in the 1st-step reaction is preferably  $\geq 70\%$ . The waste gas discharged after the reaction is preferably reused as a raw material gas.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭64-63543

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和64年(1989)3月9日  
 C 07 C 57/05 7457-4H  
 B 01 J 23/28 Z-8017-4G  
 23/88 Z-8017-4G  
 // C 07 B 61/00 3 0 0 審査請求 未請求 請求項の数 11 (全13頁)

⑮ 発明の名称 アクリル酸の製造方法

⑯ 特 願 昭63-125697

⑰ 出 願 昭63(1988)5月25日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)5月27日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-127958

㉑ 発 明 者 高 田 昌 博 東京都港区三田3丁目11番36号 日本触媒化学工業株式会  
 社内  
 ㉒ 発 明 者 高 村 守 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化  
 学工業株式会社触媒研究所内  
 ㉓ 発 明 者 内 田 伸 一 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化  
 学工業株式会社触媒研究所内  
 ㉔ 発 明 者 佐々木 雅 光 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 日本触媒化  
 学工業株式会社触媒研究所内  
 ㉕ 出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地  
 会社

明 細 書

## 1. 発明の名称

アクリル酸の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 第1段階でプロピレンを酸化してアクロレインを生成させかつ第2段階でアクロレインを酸化して主としてアクリル酸を生成させることよりなるプロピレンを分子状酸素で2段階で接触気相酸化せしめてアクリル酸を製造する方法において、炭素数1～5の飽和脂肪族炭化水素を5～70容積%および二酸化炭素を3～50容積%かつ当該脂肪族炭化水素と二酸化炭素の合計が20～80容積%の範囲含有せしめ、さらに水蒸気をプロピレン1モル当たり0.5～8モルの範囲含有せしめてなる原料ガスを第1段反応に供することよりなるアクリル酸の製造方法。
2. 第1段反応に供される原料ガス中のプロピ

レン濃度が5～20容積%の範囲、分子状酸素濃度はプロピレンに対しモル比で1.4～4.0の範囲である請求項1記載の方法。

3. 第1段反応におけるプロピレン転化率が少なくとも70%である請求項1の方法。
4. 分子状酸素は少なくとも90容積%の純度の分子状酸素含有ガスとして供給される請求項1記載の方法。
5. 飽和脂肪族炭化水素が、メタン、エタンおよびプロパンよりなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の方法。
6. 第2段反応でえられた反応混合ガスからアクリル酸を分離してえられる廃ガスを第1段反応の原料ガスとして再利用してなる請求項1記載の方法。
7. 第1段反応に供給される水蒸気が、第2段反応でえられた反応混合ガスからアクリル酸を分離してえられる廃ガス中に含有される水蒸気である請求項6記載の方法。
8. 酸素とプロピレンのモル比は1.4～4.0で

ある請求項1に記載の方法。

9. 水蒸気の量はプロピレン1モル当り0.6～5モルである請求項8に記載の方法。
10. 第1段階の反応温度は250～450℃であり、また第2段階の反応温度は180～350℃である請求項8に記載の方法。
11. 第1段階の反応はモリブデン、ビスマスおよび鉄を含有する酸化物触媒の存在下で行なわれ、また第2段階の反応はモリブデンおよびバナジウムを含有する酸化物触媒の存在下に行なわれる請求項1に記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明はプロピレンを接触気相酸化してアクリル酸を製造するプロセスに関する。さらに詳しくは、本発明は特定組成の原料ガスを使用することによってアクリル酸を高生産性で製造するプロセスに関する。

た、反応廃ガスの再利用に関する公知文献は多数ある。例えば、特公昭47-10614号公報明細書によれば、2段階において触媒の活性を変化させて、活性を反応管の入口から反応管の方向に絶えず又は段階的に100%まで増大させ、そして第2段階反応の出口において得られる凝縮可能なガスを大部分除去した反応廃ガスを不活性希釈ガスとしての水蒸気の一部又は全部の代りに第1段階に再供給することが開示されている。この方法によれば触媒の希釈が必要であり、実施対応にあたっては不利である。又プロピレン濃度も低い為に生産性が低く不満足な水準である。

特開昭51-36415号公報明細書によれば、返送される廃ガスを利用することにより後期反応を抑制するプロセスであるが、返送されるガスは本質的に空素であり、その他少量の未反応プロピレン、酸素、プロパン及び酸化炭素から成っているものである。

特開昭49-134618号公報明細書によれば、循環される運搬ガスとして反応において生成

(従来の技術)

プロピレンの2段にわたる(第1段階反応はプロピレンを主としてアクロレインに変換する反応であり、第2段階酸化反応はアクロレインを主にアクリル酸に変換する反応であり、この両反応を組み合わせた)接触気相酸化によりアクリル酸を製造するプロセスは公知である。かかるプロセスに於てアクリル酸の生産性をあげようとする場合次のような問題点が指摘される。(1)空間速度をあげる場合触媒の性能(収率や寿命)との関係でむやみにあげる事は不可能である。(2)プロピレン転化率を高める場合には有効生成物への選択性が低くなる問題が生じる。(3)原料であるプロピレン量を増やす場合には反応熱の除熱の問題、爆発範囲からの回避等の問題があり限界がある。

従来、このような背景にあってアクリル酸の生産性をあげる方法について種々プロセスが検討されている。例えば、未反応プロピレンをリサイクルして再利用する方法がイギリス公告特許第996898号公報明細書に開示されている。ま

した二酸化炭素を用いる事が開示されている。二酸化炭素を運搬ガスとして利用する利点として爆発範囲の回避及び反応床での反応熱除去が容易であり、収率の向上に寄与するとしているが、プロピレンの酸化によるアクリル酸の製法に関して具体的な開示はない。

特開昭49-70913号公報明細書によれば、少量のインジウム及び(又は)アルミニウム及び(又は)ランタン及び(又は)ガリウムを酸化物及び(又は)混合酸化物として含有するモリブデン及びビスマス及び場合によりさらに他の元素を酸化物又は混合酸化物として含有する触媒の使用下に280～450℃の温度において場合により水蒸気及び(又は)アンモニアの存在下に気相において $\alpha$ -オレフィンを分子状酸素により酸化もしくはアンモオキシデーションして対応する $\alpha$ - $\beta$ オレフィン性不飽和のアルデヒド又はニトリルを得る方法が開示されている。更に当該明細書に於て合成原料ガス中に $\alpha$ -オレフィンたとえばプロピレン又はイソブチレンの含有量は一般に0.5

～15容置%、特に酸素を空気の代わりに供給する場合には2～6容置%、純酸素を用いかつアクリル酸を分離したのちの反応ガスの一部を酸化に供給されるガス状混合物を加える場合(循環法)は6～15容置%である。酸素の濃度は多くの場合2～20容置%、好ましくは5～15容置%である。その他混合物は不活性ガス、例えば一酸化炭素、二酸化炭素及び窒素ならびに多くは少量の希ガス、水素、エチレン及びプロパンを含有する。更に合成原料ガスは水蒸気を含有することができる。水蒸気の割合は一般に約40容置%以下であるが、20容置%以下、特に10容置%以下、とりわけ2～8容置%の割合が好ましいと開示されている。しかし、当該公報には酸素酸化によるプロピレン酸化によるアクリル酸の製造に関して具体的な記載はない。

特公昭39-3670号公報明細書によれば、酸素源として純酸素を使用し、未反応プロピレンよりなる循環ガスを取り出し新たにプロピレン、酸素及び水蒸気を加えて再び反応器に送りまた希

釈ガスとして反応の際に生じるCO<sub>2</sub>およびCO並びに水蒸気を使用するプロセスを開示している。

特開昭47-17711号公報明細書によれば酸化剤として純酸素を用いる場合に、カルボニル化合物、カルボン酸化合物を取り出した後に残存する生成物混合物は処理して二酸化炭素を除去し、その残りの未反応オレフィンと酸素を含有する混合物と水とを反応器に循環するプロセスが開示されている。

ドイツ特許第1793302号公報明細書によれば酸化剤として純粋な酸素を使用している。プロピレン及び酸素のための希釈剤としては第2段の廃ガスがアクリル酸を分離したのち用いられるが、これは不活性成分としての酸化炭素及び水蒸気を含有する。しかし明細書に開示された実施態様は本質的に酸素：プロピレンが1.5未満：1であり、酸素不足による触媒の還元が起り易くなりアクロレインやアクリル酸への選択率やプロピレン転化率、更には触媒寿命を低下させる危険がある。

#### (発明が解決しようとする問題点)

アクリル酸の生産性を高める方法は前述したように原料であるプロピレン供給量高め、触媒への負荷として、触媒上での接触時間を出来るだけ短くする事である。反応に供するプロピレン量を増やせば(同時に空間速度をあげる)酸化反応による発熱量が増大する。又プロピレンの転化率をあげようとするれば酸素濃度をあげる必要があるが、プロピレンの爆発範囲からの回避が困難となる。従来これらの対策すなわち、多量の発熱量の除去と爆発範囲からの回避の目的の為に水蒸気の同伴や触媒の反応量の多い部分を不活性担体等で希釈する対策が講じられてきた。又は廃ガスを再利用して、酸素濃度を下げる方法等も講じられてきた。これらの対策に対しては触媒の希釈のための労力や水蒸気の添加により回収アクリル酸の濃度が低くなり、アクリル酸の分離のためのエネルギー損等まぬがれない。又従来の廃ガスに於ても多量の反応熱の除去は不十分であり、高濃度プロピレン酸化反応には制限があった。

そこで、本発明はこのような問題点を解決するもので、その目的とするところは触媒に対する高負荷の反応条件を採用しても安全かつ高収率で長期にわたってアクリル酸を製造できる高い生産性のプロセスを提供することにある。

#### (問題点を解決するための手段)

この目的は本発明によれば、第1段階でプロピレンを酸化してアクロレインを生成させかつ第2段階でアクロレインを酸化して主としてアクリル酸を生成させることよりなるプロピレンを分子状酸素で2段階で接触気相酸化せしめてアクリル酸を製造する方法において、炭素数1～5の飽和脂肪族炭化水素を5～70容置%および二酸化炭素を3～50容置%かつ当該脂肪族炭化水素と二酸化炭素の合計が20～80容置%の範囲含有せしめ、さらに水蒸気をプロピレン1モル当たり0.5～8モルの範囲含有せしめてなる原料ガスを第1段反応に供することよりなるアクリル酸の製造方法によって達成される。

## (作 用)

プロピレンを分子状酸素の存在下接触気相酸化するに際して、本発明は上記の如く希釈ガスとして炭素数1~5の飽和脂肪族炭化水素を5~70容置%および二酸化炭素を3~50容置%かつ当該脂肪族炭化水素と二酸化炭素の合計が20~80容置%の範囲含有せしめ、さらに水蒸気をプロピレン1モル当たり0.5~8モルの範囲含有せしめてなる原料ガスを用いることによって、触媒に対して高負荷の反応条件下においても高生産性が維持されることを見出し完成されたものである。

また、上記組成の原料ガスを調整するに際しては、第2段反応で得られた反応混合ガスから主としてアクリル酸を回収して得られる副ガスを、第1段反応の原料ガスの成分として再利用するのが工業的に有利であり、本発明においては前記副ガスの50容置%以上の量を再利用することによって上記組成に合致した反応原料ガスの調整を行なうのが好ましい。

達成されると共に高温度のアクリル酸が得られるからアクリル酸の分離・精製に於けるエネルギー消費は低減される。次に触媒層と反応温度(外部熱媒)との温度差( $\Delta T$ )が下る為にアクロレインおよび/又はアクリル酸への選択性が向上することにより収率向上につながると共に、更に $\Delta T$ が下がる事から、触媒成分が触媒中に安定に維持されて触媒の劣化が減じ、触媒寿命が改善される。又本プロセスを採用する事により担持触媒の使用が可能となる。通常、プロピレン酸化用触媒としては例えば不活性担体にコーティングないし付着させた触媒を使用するとごく初期は活性が保たれるが時間と共に活性の低下がはげしくなる傾向にある。これは反応熱による触媒自体の変質によると考えられるが、本プロセスを採用により反応熱の除去がスムーズに行われる為に $\Delta T$ が下り、触媒の熱劣化が抑制されるから担持触媒の使用が可能となる。さらには、副ガスの循環量が反応器出口ガスのうち凝縮成分を除く50%以上と多いため、反応用プロピレンの大なる有効利用が可能で

本発明の反応条件を採用することによってえられる効果の作用機構については、特定組成の原料ガスの熱容量が従来希釈剤として用いられている水蒸気、窒素等と比較して大きいために、反応熱の除熱効果が大きいことも一因であろうと推定される。すなわち、約300℃における定圧比熱(Kcal/Kg mol·deg)はメタン12.5、エタン21.3、プロパン30.9、ブタン40.3、二酸化炭素11.5、水蒸気8.8、酸素7.9、一酸化炭素7.3、窒素7.1、アルゴン5.0、空気5.0である。

本発明の実施にあたって有利な点をまとめると、反応ガス自体の熱容量を増やす事により酸化反応により発生する発熱量をガス自体が吸収することにより熱の除去効果は著しく向上する為に触媒層での触媒自体の熱上昇が抑制されるから触媒の熱負荷が大巾に緩和される。又、反応原料ガス中の酸化炭素が高濃度に共存する為にプロピレンの爆発危険性がやわらげられる事で高濃度プロピレンと高空間速度での反応が可能となり、高生産性が

ある。

本プロセスで第1段反応ガス中に二酸化炭素と共に水蒸気を共存させる事は不可欠である。一つには、水蒸気はプロピレンの接触気相酸化反応で生成する主生成物であるアクロレインや他の有用な化合物であるアクリル酸はもとより、特に高沸点性の生成物の脱離、或は反応への直接関与もある為が有効である。この効果は他の共存ガスである二酸化炭素や飽和炭化水素の存在だけでは達成されない。水蒸気がプロピレン1モルに当たり0.5モル以上含有されない場合は特に副生成物の脱離効果が顕著でない為に、反応温度の上昇が速くなり(従って触媒寿命が短くなる)工業触媒としては不都合である。又、この水蒸気の触媒寿命に与える影響は、モリブデン酸化物、バナジウム酸化物を主体とするアクロレイン酸化用触媒にも大きく作用する。又、水蒸気共存効果として二酸化炭素が水蒸気により酸性ガス化される事によりプロピレンからアクロレインへの生成・選択率が向上するからである。理由は不明であるが、酸性

ガスの為に触媒の酸塩基のコントロールに関与していると考えられる。

しかし、逆に水蒸気の添加が多すぎると高温度のアクリル酸水溶液が得られないばかりか、本発明の実施態様である方法に基づいて水蒸気を反応系にリサイクルさせる場合、アクリル酸触媒器塔頂の温度をたかめなければならない場合が起こり、多量の不純物が反応系に再循環されて不都合が生じる。

本発明に使用される原料プロピレンの純度はプロパンが含まれる方が熱容量が大きい事から反応熱の除去の効果が大きく好ましい。好ましいプロピレン純度は97容積%以下(残部はプロパン)である。例えばプロパンの酸化脱水素で得られたプロパン含量の多いプロピレンの使用は都合がよい。しかしあまりプロパンの含量が多すぎても循環使用廃ガス量が少なくなり未反応プロピレンの有効利用が少なくなりかえって不利である。

本発明に使用される触媒として第1段反応用としてMo、Fe、Biを含有する酸化物触媒が好

ましいが、一般式として次のものが特に好ましい。

$$Mo_a W_b Bi_c Fe_d A_e B_f C_g D_h O_x$$

(ここでMoはモリブデン、Biはビスマス、Wはタングステン、Feは鉄、Oは酸素、Aはニッケルおよびコバルトよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Cはリン、ヒ素、ホウ素およびニオブの中から選ばれた少なくとも一種の元素、Dは硅素、アルミニウムおよびチタニウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を表わす。また添字のa、b、c、d、e、f、g、h、xはそれぞれMo、W、Bi、Fe、A、B、C、DおよびOの原子数を表わし、a=2~10、b=0~10、a+b=12としたときc=0.1~10.0、d=0.1~10、e=2~20、f=0.005~3.0、g=0~4、h=0.5~15、xは各々の元素の原子価によって定まる数値をとる。)

ここで酸化物触媒の形態は例えば打錠成形機や

押し出し成形機等で成形されたベレット状、球状或いは貫通孔を有するリング状等いずれも可能であるし、さらに耐火性担体にこれら触媒物質を担持せしめてなる形態も有用である。

第2段階反応用に使用される触媒はモリブデンとバナジウムを含有する酸化物触媒が好ましく、特に次の一般式で示されるものが好ましい。



(ここでMoはモリブデン、Vはバナジウム、Qはタングステンおよびニオブからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Rは鉄、銅、ビスマス、クロム、アンチモンからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Sはアルカリ金属およびアルカリ土類からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素、Tはケイ素、アルミニウムおよびチタンからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素及びOは酸素を表わす。またm、n、q、r、s、t、yはそれぞれ原子数を表わし、m=12、s、t、yはそれぞれ原子数を表わし、n=12のとき、n=2~14、q=0~12、r=0~

6、s=0~6、t=0~30およびyは各々の元素の酸化状態によって定まる数値をとる。)

もちろんこの触媒物質も耐火性担体に担持せしめて使用して可である。

反応条件としては第1段反応において反応温度250~450℃、好ましくは270~370℃である。反応ガス組成としてプロピレン5~20容積%、より、好ましくは7~15容積%、酸素は8~40容積%、好ましくは12~30容積%、炭素数1~5好ましくは1~3の飽和脂肪族炭化水素5~70容積%、好ましくは10~60容積%、二酸化炭素3~50容積%、好ましくは5~40容積%(ただし該炭化水素と二酸化炭素との和は20~80容積%、好ましくは30~70容積%である。)、水蒸気は3~50容積%、好ましくは5~40容積%(ただし水蒸気のプロピレンに対するモル比は0.5~8、好ましくは0.6~5である。)、酸素とプロピレンのモル比は1.4~4.0、好ましくは1.6~3.0の範囲、接触時間は1.0~7.2秒、好ましくは1.8~6秒である。

そして触媒としてプロピレン転化率70モル%以上、好ましくは80モル%以上達成し得る触媒が使用される。第2段酸化反応条件としては反応温度180~350℃、好ましくは200~320℃で、接触時間1.0~7.2秒、好ましくは1.6~6秒である。そして第1段酸化反応から総合してプロピレンからアクリル酸への単流収率70モル%以上、好ましくは80モル%以上を達成しうる触媒が2段目触媒に使用される。

また、上記組成の原料ガスを調整するに際しては、第2段反応で得られた反応混合ガスから主としてアクリル酸を回収して得られる廃ガスを、第1段反応の原料ガスの成分として再利用するのが工業的に有利であり、本発明においては前記廃ガスの50容積%以上の量を再利用することによって上記組成に合致した反応原料ガスの調整を行なうのが好ましい。

次に実施例及び比較例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。本発明における転化率、単流

収率、リサイクル収率はそれぞれ次の様に定義される。

プロピレン転化率(%) =

$$\frac{\text{反応したプロピレンのモル数}}{\text{第1段反応器に供給されたプロピレンのモル数}} \times 100$$

アクリル酸単流収率(%) =

$$\frac{\text{生成したアクリル酸のモル数}}{\text{第1段反応器に供給されたプロピレンのモル数}} \times 100$$

アクリル酸リサイクル収率(%) =

$$\frac{\text{生成したアクリル酸のモル数}}{\text{追加プロピレンのモル数}} \times 100$$

#### 実施例 - 1

##### 前段触媒の調製

水15ℓを加熱しつつモリブデン酸アンモニウム10.62kg、パラタングステン酸アンモニウム3.24kgを加えはげしく攪拌した(これをA液とする。)

別に硝酸コバルト7.00kgを2ℓの水に、硝酸第2鉄2.43kgを2ℓの水に、硝酸ビスマス2.92kgを濃硝酸0.6ℓを加えて酸性とした水3ℓに、それぞれ溶解させ、この3種の硝酸塩溶液を混合した液を上記A液に滴下した。ついで二酸化ケイ素換算で20重量%を含有するシリカゾル2.44kgおよび水酸化カリウム20.2gを1.5ℓの水に溶解した液をそれぞれ加え、かくして生じた懸濁液を加熱蒸発せしめた後、成型し空気流通下450℃で6時間焼成して触媒を調製した。

この触媒の酸素以外の元素による組成は、原子比で

Co 4 Fe 1 B 1 W 2 Mo 1 S 1.35

K 0.08

であった。

##### 後段触媒の調製

水60ℓを加熱攪拌しつつその中にパラタングステン酸アンモニウム1.25kg、メタバナジン酸アンモニウム1.03kg、モリブデン酸アンモ

ニウム4.06kg、ついで重クロム酸アンモニウム0.14kgをそれぞれ混合溶解し、別に硝酸銅1.03kgを0.72ℓの水に溶解された水溶液を作成し、両液を混合した。かくしてえられた混合溶液を蒸気加熱器付のステンレス製蒸発器に入れ、担体基材がα-アルミナからなり、表面積1m<sup>2</sup>/g以下、気孔率42%、7.5~250ミクロンの孔径を有する細孔の占める容積が全細孔容積の92%を占める直径3~5mmの粒状担体12ℓを加え攪拌しつつ蒸発乾固して担体に付着せしめたのち、400℃で5時間焼成して触媒を調製した。この触媒の担体を除く酸素以外の元素による組成は、原子比で

Mo 2 V 4.6 Cu 2.2 Cr 0.6 W 2.4

であった。

##### 反応及びアクリル酸の捕集

上記前段触媒12.0ℓを内径25mm、長さ3,000mmの鋼鉄製反応管10本からなり、シェル側は溶融塩を循環することにより熱交換が可能

な多管式反応器に均等に充填し、325℃に加熱した。

別に前記後段触媒9.0ℓを内径25mm、長さ3,000mmの鋼鉄製反応管10本からなり、シェル管は溶融塩を循環することにより熱交換が可能な多管式反応器に均等に充填し、260℃に加熱した。

2つの反応器は、熱交換器を備えた導管で連結し、前段触媒を含む反応器から出る反応生成ガスを後段触媒を含む反応器へ導入されるようにした。後段触媒を含む反応器から出る反応生成ガスは、内径200mmのステンレス製の塔で外壁に温水ジャケットを有する20段の泡盛層を備え、その下部に多管式の冷却器を備えており、塔の最上部から重合防止剤（ヒドロキノンを主成分とする）を含む水を流下させることによってアクリル酸をアクリル酸水溶液として捕集しさらに塔頂温度により定められた濃度の水蒸気を含むガスを排出されるようにされたアクリル酸捕集装置に導入されるようにした。アクリル酸捕集装置から排

出される水蒸気を含むガスは凝縮することなく一部をバースすること以外は送風機により前段触媒を含む反応器入口に戻され、新たに純度95.0%（残部は主としてプロパンである）のプロピレンと純度95.7%の酸素（残部は主としてアルゴンである）を加え混合し、前段触媒を含む反応器に導入するようにした。

前段反応器へプロピレン7.0容置%、酸素12.6容置%、水蒸気7.0容置%、二酸化炭素26.0容置%、一酸化炭素13.0容置%、プロパン14.0容置%、残部アルゴンからなる混合ガスを16.2ℓ/hr（NTP換算）で導入した。この時プロピレン転化率95.0%の時にアクリル酸の収率は最高であった。

この時廃ガスの前段反応器への循環率は97.6%であった。その結果第1段反応器の触媒層の最高温度と反応温度（触媒である溶融塩温度）の差ΔTは43℃であった。そして、供給プロピレンに対するアクリル酸の収率は92.0%であり、空時収率は159.8gアクリル酸/hr・触媒ℓで

あった。その結果、ΔTは65℃と高く供給プロピレンに対するアクリル酸収率は84.5モル%であり、空時収率は146.8gアクリル酸/hr・触媒ℓであった。なお、未反応プロピレンはそのままの損失であった。

尚、この反応を8000時間にわたり連続させた。8000時間時点で前段反応ナイター浴温度330℃、後段反応ナイター浴温度266℃となった。プロピレン転化率及びアクリル酸の収率はそれぞれ95.0%、91.7%であり安定している事がわかる。

#### 比較例-1-1

実施例-1において酸素源として空気を用いた。この時廃ガスの前段反応器への循環率は零であった。

第1段入口ガス組成はプロピレン7.0容置%、酸素12.6容置%、水蒸気7.0容置%、残部は酸素と少量のアルゴン、プロパンであった。又、水蒸気は原料プロピレンや空気と充分に混合して供給された。アクリル酸の最高収率を与えるプロピレン転化率は95.5%の時であり、前段、後段の溶融塩温度はそれぞれ320℃と260℃であった。

比較例-1-2

比較例-1-1に於て第1段入口ガス組成はプロピレン7.0容置%、酸素12.6容置%、水蒸気7.0容置%、二酸化炭素10.0容置%、残部は酸素と少量のアルゴン、プロパンであった。それ以外は比較例-1-1と同じ条件で反応を行った。

その結果、ΔTは63℃と高いが供給プロピレンに対するアクリル酸収率は86.6モル%であり、比較例-1-1に比べ収率が向上したのは二酸化炭素の添加効果であり、それは二酸化炭素の酸素より大きい熱容量のためよりも二酸化炭素の酸性ガスとしての効果による。



## 比較例-1-3

実施例-1において前段反応器へプロピレン7.0容置%、酸素12.6容置%、水蒸気2.0容置%、二酸化炭素31.5容置%、一酸化炭素19.7容置%、プロパン10.9容置%、残部はアルゴンからなる混合ガスを $16.2 \text{ m}^3 / \text{hr}$  (NTP換算)で導入した。但し、水蒸気量の調節はアクリル酸捕集装置の廃ガス出口温度で行い、第1段反応器の反応温度 $325^\circ\text{C}$ 、第2段反応器の反応温度は $260^\circ\text{C}$ を採用して、この時のプロピレン転化率94.0%の時にアクリル酸の収率は最高であった。

この時廃ガスの前段反応器への循環率は96.9%であった。その結果第1段反応器の $\Delta T$ は $45^\circ\text{C}$ であり、供給プロピレンに対するアクリル酸の収率は85.7%であり、空時収率は $148.9 \text{ g}$ アクリル酸/ $\text{hr} \cdot \text{触媒}$ であった。

なお、この反応を4000時間にわたり連続させた。4000時間時点で前段反応ナイター浴温度 $335^\circ\text{C}$ 、後段反応ナイター浴温度 $270^\circ\text{C}$ ま

%であり、空時収率は $148.7 \text{ g}$ アクリル酸/ $\text{hr} \cdot \text{触媒}$ であった。

## 比較例-3

実施例-1において95.7%純度の酸素の代わりに酸素80.0%、窒素20.0%からなる酸素源を使用した。第1段酸化反応に供されるガス組成はプロピレン7.0容置%、酸素12.6容置%、二酸化炭素14.0容置%、一酸化炭素7.0容置%、水蒸気7.0容置%、プロパン0.6容置%、残部は窒素であった。最高収率を与える反応温度は第1段酸化反応で $325^\circ\text{C}$ 、第2段酸化反応では $265^\circ\text{C}$ の時であり、その時のプロピレン転化率95.0%であった。

その結果、 $\Delta T$ は $60^\circ\text{C}$ で廃ガスの循環率は94.2%であり、供給プロピレンに対するアクリル酸収率は89.2%、空時収率は $155.0 \text{ g}$ アクリル酸/ $\text{hr} \cdot \text{触媒}$ であった。

でそれぞれあげなければならなかった。その時点でのプロピレン転化率及びアクリル酸の収率はそれぞれ93.8%、84.8%で触媒活性劣化が大きい為いつも反応条件が変化し、反応のコントロールが困難であった。この原因は添加水蒸気量が少なすぎて副生成物等の触媒表面からの脱離が容易に進行せず、逆反応気味となり触媒の還元等によるものと思われる。

## 比較例-2

実施例-1に於て酸素源として空気を利用した。前段入口部の水蒸気源はアクリル酸捕集装置の塔頂温度を調整して確保した。前段、後段の溶融塩温度はそれぞれ $320^\circ\text{C}$ 、 $260^\circ\text{C}$ であった。その時廃ガス循環率は36.7%であった。又、前段入口部での二酸化炭素濃度は0.57容置%、プロパン0.59容置%、一酸化炭素0.28容置%、アルゴン0.9容置%、残部は窒素であった。

その結果、 $\Delta T$ は $64^\circ\text{C}$ であった。供給プロピレンに対するリサイクルアクリル酸収率は85.6

## 実施例-2

実施例-1に於て前段触媒12 $\text{g}$ を8.1 $\text{g}$ に後段触媒9 $\text{g}$ を8.1 $\text{g}$ にそれぞれ減らした。アクリル酸収率を最大にするにはプロピレン転化率95.0%でその時前段、後段それぞれの溶融塩温度は $330^\circ\text{C}$ と $270^\circ\text{C}$ とした。

前段反応ガス組成は、プロピレン11.0容置%、酸素は19.8容置%、水蒸気7.0容置%で二酸化炭素22.5容置%、一酸化炭素13.0容置%、プロパン11.0容置%、残部アルゴンからなる混合ガス $16.2 \text{ m}^3 / \text{hr}$  (NTP換算)で導入した。

その結果、 $\Delta T$ は $51^\circ\text{C}$ であり、廃ガスの循環率は95.1%であり、供給プロピレンに対するアクリル酸収率は90.3%であり空時収率は $323.5 \text{ g}$ アクリル酸/ $\text{hr} \cdot \text{触媒}$ であった。

## 実施例-3

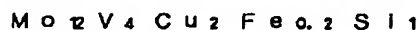
## 前段触媒の調製

実施例-1において水酸化カリウムにかえて硝酸タリウムと硝酸バリウムを用い実施例-1と

同様に調製して酸素を除く元素組成  $\text{Co}_4\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{W}_2\text{Mo}_{10}\text{Si}_{1.35}\text{Ti}_{0.04}\text{Ba}_{0.05}$  を得た。

#### 後段触媒の調製

水60ℓを加熱攪拌しつつ、その中にメタバナジウム酸アンモニウム897gに、モリブデン酸アンモニウム4060g溶解し、そこに二酸化ケイ素換算で20重量%を含有するシリカゾル575gを加え、別に硝酸銅926gと硝酸第2鉄155gを水3.8ℓに溶解した溶液を混合した。こうして得られた混合溶液を蒸気加熱器付のステンレス製蒸発器に入れ担体基材として実施例-1で使した粒状担体12ℓを加え攪拌しつつ乾燥乾固して担体に付着せしめた後、400℃で6時間焼成して触媒を調製した。この触媒の担体を除く酸素以外の元素による組成は原子比で



であった。

反応及びアクリル酸の捕集方法は実施例-2に

貫通孔内径2.0mmに成型、420℃で5時間焼成した。この触媒酸化物の組成は原子比で



であった。

反応及びアクリル酸の捕集方法は実施例-2に従った。反応結果は表-1に示す。

#### 実施例-5

##### 前段触媒の調製

実施例1において水酸化カリウムにかえて硝酸ストロンチウムを用いる事以外は全く実施例-1と同様に調製し、酸素を除く元素組成が原子比で  $\text{Co}_4\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Mo}_{10}\text{W}_2\text{Si}_{1.35}\text{Sr}_{0.06}$  なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通孔内径2.0mmに成型し、リング状触媒とした。

##### 後段触媒の調製

実施例-1においてパラタングステン酸アンモニウム、亜クロム酸アンモニウム、硝酸銅の代り

従った。その結果を表-1に示す。尚、反応温度はアクリル酸収率が最高となるところを選んだ。

#### 実施例-4

##### 前段触媒の調製

実施例-1において水酸化カリウムに代えて硝酸セシウムを加えること、および20重量%シリカゾルと同時に二酸化チタンを加えること以外は全く実施例-1と同様に調製して、酸素を除く元素組成  $\text{Co}_4\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{W}_2\text{Mo}_{10}\text{Si}_{1.35}\text{Cs}_{0.02}\text{Ti}_1$  を得た。

##### 後段触媒の調製

モリブデン酸アンモニウム10.00kgを75ℓの水に加熱溶解した。この溶液にメタバナジウム酸アンモニウム1.38kg、水酸化ニオブ7.058kg、シュウ酸第1鉄1.02kg、塩化第1銅0.56kg、硝酸カリウム0.28kgを十分に攪拌しながら順次加えた。加熱攪拌後  $\text{SiO}_2$  粉末4.25kgを加え蒸発乾固の後、粉碎し外径8.0mm、長さ6.6mm、

にアンチモン源として五酸化アンチモン、マグネシウム源として硝酸マグネシウム、アルミニウムとしてその酸化物を用いた。その酸素を除く元素組成は  $\text{Mo}_{0.2}\text{V}_4\text{Sb}_{0.5}\text{Mo}_2\text{Al}_5$  であった。

反応及びアクリル酸の捕集方法は実施例-2に従った。反応結果は表-1に示す。

#### 実施例-6

##### 前段触媒の調製

実施例-1において水酸化カリウムにかえて硝酸カルシウムを用いることと、シリカゾル及び硝酸カルシウムを加えた後に五酸化ニオブを添加する以外は全く実施例-1と同様に調製し、酸素を除く元素組成が原子比で  $\text{Co}_4\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Mo}_{10}\text{W}_2\text{Si}_{1.35}\text{Ca}_{0.06}\text{Nb}_{0.5}$  なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通孔内径2.0mmのリング状に成型した。

##### 後段触媒の調製

水75ℓを加熱攪拌しつつ、その中にパラタン

グステン酸アンモニウム2.54、メタバナジウム酸アンモニウム2.21、モリブデン酸アンモニウム10.00kg、それぞれ混合溶解し別に硝酸ストロンチウム2.68kgと硝酸銅2.28kgを水13ℓに溶解させた水溶液を作成し、両液混合して加熱攪拌後、酸化チタン粉末0.38kgを加え蒸発乾固の後、粉碎し外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通孔内径2.0mmに成型、400℃で5時間焼成した。この触媒酸化物の組成は原子比で $\text{Mo}_{12}\text{V}_4\text{W}_2\text{Cu}_2\text{Sr}_2\text{Ti}_1$ であった。

反応及びアクリル酸の捕集方法は実施例-2に従った。反応結果は表-1に示す。

#### 実施例-7

##### 前段触媒の調製

硝酸コバルトと同時に硝酸ニッケルを添加すること、硝酸ストロンチウムにかえて硝酸ルビジウムを用いることおよびパラタングステン酸アンモニウムの代わりにリン酸を添加すること以外は全く実施例-5と同じ方法で元素組成 $\text{Co}_3\text{Ni}_1$

アンモニウムの代わりに硝酸カリウムを用いること、硝酸ストロンチウムの代わりにホウ酸を用いること以外は実施例-5と同じ方法で、酸素を除く元素組成 $\text{Mo}_{12}\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Ni}_1\text{Co}_3\text{Si}_{4.7}\text{B}_2\text{K}_{0.2}\text{Al}_1$ なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、開孔内径2.0mmに成型し、空気流通下500℃で6時間焼成した。

##### 後段触媒の調製

実施例-7に於て硝酸第2鉄の代わりに硝酸ビスマス、硝酸ナトリウムの代わりに硝酸ルビジウム、酸化アルミニウムの代わりに酸化珪素を使用した。元素組成は $\text{Mo}_{12}\text{V}_8\text{W}_4\text{Cu}_1\text{Bi}_{0.05}\text{Rb}_{0.05}\text{Si}_5$ なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通孔内径2.0mmに成型し、400℃で5時間焼成した。

反応及びアクリル酸の捕集方法は実施例-2に従った。反応結果は表-1に示す。

$\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Mo}_{12}\text{Si}_{4.7}\text{P}_1\text{Rb}_{0.1}$ なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通孔内径2.0mmに成型し、空気流通下500℃で6時間焼成した。

##### 後段触媒の調製

実施例-6に於て硝酸ストロンチウム、酸化チタンの代わりに鉄源に硝酸第2鉄を、ナトリウム源に硝酸ナトリウム、アルミニウム源に酸化アルミニウムを用いた。元素組成は $\text{Mo}_{12}\text{V}_6\text{W}_4\text{Cu}_1\text{Fe}_1\text{Na}_{0.5}\text{Al}_5$ なる触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通孔内径2.0mmに成型し、400℃で5時間焼成した。

反応及びアクリル酸の捕集方法は実施例-2に従った。反応結果は表-1に示す。

#### 実施例-8

##### 前段触媒の調製

硝酸コバルトと同時に硝酸ニッケル及び硝酸アルミニウムを添加すること、パラタングステン酸

#### 実施例-9

##### 前段触媒の調製

実施例-7に於て硝酸の代わりに亜硫酸を用い硝酸ルビジウムの代わりに硝酸タリウムを用いた。元素組成は酸素を除く原子比で表わせば、 $\text{Co}_3\text{Ni}_1\text{Bi}_1\text{Fe}_2\text{Mo}_{12}\text{Si}_{4.7}\text{As}_{0.5}\text{Te}_{0.05}$ であり、この触媒酸化物を外径6.0mm、長さ6.6mm、貫通孔内径2.0mmに成型し、空気流通下500℃で6時間焼成した。

##### 後段触媒の調製

実施例-6に於て硝酸銅の代わりに硝酸ビスマスを用い硝酸ストロンチウムの代わりに硝酸セシウム、酸化チタンの代わりに二酸化珪素を用いた。この触媒の酸化物の組成は酸素を除いた原子比で $\text{Mo}_{12}\text{V}_8\text{W}_1\text{Bi}_1\text{Cs}_{0.05}\text{Si}_5$ であった。

反応及びアクリル酸捕集は実施例-2に従う。反応結果は表-1に示す。

## 実施例-10

前段反応器入口側に火焰伝播遮断装置としてデミスターをとりつけ、その装置と前段反応器入口部との空間に空間密度を少なくするように充填物を充填したり、又前段反応器と後段反応器を分離せずに単一反応器内にそれぞれ反応温度を選択できる様に工夫された装置を使ってプロピレン又はアクロレインの燃焼範囲を回避する装置を用いて次の反応条件にて反応を行った。

## 前段触媒並びに後段触媒の調製

実施例-1で調製されたものと同様の触媒を調製した。

## 反応及びアクリル酸の捕集法

実施例-2に於てアクリル酸収率を最大にするにはプロピレン転化率95.0%でその時前段、後段それぞれの昇温触媒温度は335℃と275℃とした。前段反応ガス組成はプロピレン15容置%、酸素27.0容置%、水蒸気10.0容置%、二酸化炭素17.7容置%、一酸化炭素10.1容置%、プロ

パン8.4容置%、残部アルゴンからなる混合ガスを16.2 m<sup>3</sup> H<sub>r</sub> (NTP換算)で導入した。その結果を表-1に示す。

## 実施例-11

実施例-1においてプロピレン原料としてプロピレン55.0容置%、プロパン45.0容置%のものを使用した以外は実施例-1に従って実施した。第1段反応器へプロピレン7.0容置%、酸素12.6容置%、水蒸気7容置%、プロパン58.8容置%、二酸化炭素5.6容置%、一酸化炭素3.6容置%、残部アルゴンからなる混合ガスを16.2 m<sup>3</sup>/H<sub>r</sub> (NTP換算)で導入した。アクリル酸収率はプロピレン転化率95.0%の時に最高であった。その結果を表-1に示す。

## 実施例-12

実施例-10においてプロピレン原料としてプロピレン55.0容置%、プロパン45.0容置%のものを使用した以外は実施例-10に従って実施

した。第1段反応器へプロピレン15.0容置%、酸素27.0容置%、水蒸気10.0容置%、プロパン37.4容置%、二酸化炭素5.2容置%、一酸化炭素3.0容置%、残部アルゴンからなる混合ガスを16.2 m<sup>3</sup>/H<sub>r</sub> (NTP換算)で導入した。アクリル酸の収率はプロピレン転化率95.0%の時に最高であった。その結果を表-1に示す。

表 1

	前段入口ガス組成 (容積%)								SV ( $\text{hr}^{-1}$ )		反応温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )		$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	プロピレン転化率	供給プロピレンに対するアクリル酸サイクル収率	空時収率 gr アクリル酸/時・g 触媒
	プロピレン	酸素	水素	プロパン	二酸化炭素	一酸化炭素	アルゴン	窒素	SV1	SV2	T1	T2				
実施例 3	11.0	19.8	7.0	9.4	22.0	17.8	13.0	—	2000	2000	330	270	53	96.3	88.0	311
" 4	11.0	19.8	7.0	8.9	22.7	17.8	12.8	—	"	"	"	"	52	94.5	87.1	308
" 5	11.0	19.8	7.0	8.9	22.9	17.6	12.8	—	"	"	"	"	53	94.8	88.4	313
" 6	11.0	19.8	7.0	11.6	24.0	10.3	16.2	—	"	"	"	"	50	95.9	90.9	322
" 7	11.0	19.8	7.0	10.3	24.9	12.4	14.6	—	"	"	"	"	51	94.3	89.8	318
" 8	11.0	19.8	7.0	8.8	24.2	16.6	12.6	—	"	"	"	"	54	93.4	87.2	309
" 9	11.0	9.8	7.0	8.3	24.6	17.2	12.1	—	"	"	"	"	56	96.0	86.0	304
" 10	15.0	27.0	10.0	8.4	17.7	10.1	11.8	—	"	"	335	275	60	95.0	89.6	432
" 11	7.0	12.6	7.0	58.8	5.6	3.6	5.4	—	1350	1800	320	260	40	95.0	91.6	159
" 12	15.0	27.0	10.0	37.4	5.2	3.0	2.4	—	2000	2000	335	275	55	95.0	88.6	428

SV1, SV2 : 前段及び後段の反応ガス空間速度 ( $\text{hr}^{-1}$ )

T1, T2 : 前段及び後段の反応温度

 $\Delta T$  : 前段反応での反応温度と触媒層最高温度差

## 実施例 - 13

実施例 - 1 の前段触媒の調製を次のようにかえた。

水 15 g を加熱しつつモリブデン酸アンモニウム 10.62 g、パラタングステン酸アンモニウム 3.24 g を加えはげしく攪拌した（これを A 液とする）。

別に硝酸コバルト 7.00 g を 2 g の水に、硝酸第 2 鉄 2.43 g を 2 g の水に、硝酸ビスマス 2.92 g を濃硝酸 0.60 g を加えて酸性とした水 3 g に、それぞれ溶解させ、この 3 種の硝酸塩溶液を混合した液を上記 A 液に滴下した。ついで二酸化ケイ素換算で 20 重量% を含有するシリカゾル 2.44 g および水酸化カリウム 20.2 g を 1.5 g の水に溶解した液をそれぞれ加え、かくして生じた懸濁液を加熱蒸発せしめた後、150 $^{\circ}\text{C}$  で空気流通下乾燥器にて 16 時間乾燥した。その後、約 100 メッシュの粒度に粉碎し粉体とした。次に、この粉体 2.4 g と 3 ~ 5 mm  $\phi$  のシリカアルミナ不活性担体を用い、転動造粒装置を使用し、

不活性担体に触媒成分を固着させる方法をとった。この固着剤として蒸留水を用いた。この固着物質を 120 $^{\circ}\text{C}$  で 12 時間乾燥器中で乾燥後、空気流通下 450 $^{\circ}\text{C}$  で 6 時間焼成し触媒を調製した。

反応方法は実施例 - 1 に従った。但し、前段触媒用の溶融塩温度（反応器内循環溶融塩の温度）は 330 $^{\circ}\text{C}$  に加熱した。その結果第 1 段反応器の触媒層の最高温度と反応温度の差  $\Delta T$  は 38 $^{\circ}\text{C}$  であった。前段触媒用溶融塩温度 330 $^{\circ}\text{C}$  はアクリル酸の収率が最高値を与える温度であり、その時のプロピレン転化率 95.7%、アクリル酸収率は 91.3% であった。

尚、この反応を 8000 時間にわたり連続させた。8000 時間で前段反応ナイター浴温度は 343 $^{\circ}\text{C}$ 、後段反応ナイター浴温度は 266 $^{\circ}\text{C}$  となった。そしてその時点でのプロピレン転化率及びアクリル酸の収率はそれぞれ 93.1%、88.8 モル% であった。

## 比較例 - 4

実施例 - 13 の前段触媒（転動造粒機にて触媒成分を不活性担体に固着させた触媒）を用いて比較例 - 1 - 1 の実施態様で反応を行った。但し、前段触媒用の溶融塩（ナイター）温度は330℃に加熱した。その結果ΔTは58℃で、プロピレンの転化率95.3%であり、アクリル酸収率は86.0%であった。

尚、この反応を4000時間にわたり連続させた。4000時間の時点で前段反応ナイター浴温度355℃、後段ナイター浴温度264℃となった。その時点でプロピレン転化率90.6%、アクリル酸収率は81.8%と低下した。通常の反応方法では特に前段触媒の活性低下が著しい事がわかる。

## 実施例 - 14

実施例 - 1 において前段反応器へプロピレン7.0容置%、酸素12.6容置%、水蒸気35.0容置%、二酸化炭素16.8容置%、一酸化炭素5.6

容置%、プロパン9.3容置%、残部アルゴンからなる混合ガス16.2 m<sup>3</sup>/hr (NTP換算)で導入した。この時水蒸気量の調節はアクリル酸捕集装置の塔頂脱ガス出口温度で行ない、第1段反応器の反応温度は325℃、第2段反応器の反応温度は260℃を採用した。この時のプロピレンの転化率94.5%で、アクリル酸の収率は最高であった。

この時の脱ガスの前段（第1段）反応器への循環率は96.4%であった。その結果第1段反応器のΔTは46℃であった。そして供給プロピレンに対するアクリル酸の収率は91.9%であり、空時収率は159.6 gアクリル酸/hr・触媒であった。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社